

CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

**AVALIAÇÃO DA TÉCNICA DE DILUIÇÃO ISOTÓPICA POR
ESPECTROMETRIA DE MASSA COM ADIÇÃO DE DOIS
TRAÇADORES (^{233}U e ^{235}U) NA DETERMINAÇÃO
DA CONCENTRAÇÃO E DISTRIBUIÇÃO DE
URÂNIO EM MINERAIS**

Helena Miho Shihomatsu e Sundaram S. S. Iyer

PUB.
✓
PUBLICAÇÃO IPEN 230

DEZEMBRO/1988

**AVALIAÇÃO DA TÉCNICA DE DILUIÇÃO ISOTÓPICA POR ESPECTROMETRIA
DE MASSA COM ADIÇÃO DE DOIS TRAÇADORES (^{233}U e ^{235}U)
NA DISTRIBUIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO E DISTRIBUIÇÃO
DE URÂNIO EM MINERAIS**

Helena Miho Shihomatsu e Sundaram S. S. Iyer

DEPARTAMENTO DE PROCESSOS ESPECIAIS

CNEN/SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SÃO PAULO - BRASIL

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B11.10

**ISOTOPE DILUTION
MASS SPECTROSCOPY
MINERALS
URANIUM 233
URANIUM 235**

IPEN - Doc - 3104

Aprovado para publicação em 25/10/88.

Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade do(s) autor(es).

AVALIAÇÃO DA TÉCNICA DE DILUIÇÃO ISOTÓPICA POR ESPECTROMETRIA DE MASSA COM ADIÇÃO DE DOIS TRAÇADORES (^{233}U e ^{235}U) NA DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO E DISTRIBUIÇÃO DE URÂNIO EM MINERAIS

HELENA MIHO SHIBAMATSU E SUNDARAM S.S.IYER

RESUMO

Desenvolveu-se a técnica de diluição isotópica por espectrometria de massa (DIEM) empregando a adição de dois traçadores isotópicos (^{233}U e ^{235}U), que fornece dois valores independentes de urânio em uma única diluição, para determinação da concentração de urânio.

Apresenta-se uma avaliação dos parâmetros como a reprodutibilidade do procedimento químico adotado, distribuição de urânio nos minerais e o efeito do fracionamento isotópico na determinação da concentração pela técnica de DIEM.

A precisão e a exatidão da técnica são discutidas através de um estudo comparativo dos valores de urânio obtidos neste trabalho, por fluorescência de raios-X e por análise de ativação com neutrons epitérmicos nas mesmas amostras.

EVALUATION OF THE MASS SPECTROMETRIC ISOTOPE DILUTION TECHNIQUE WITH THE ADDITION OF TWO TRACERS (^{233}U and ^{235}U) IN THE DETERMINATION OF THE CONCENTRATION AND DISTRIBUTION OF URANIUM IN MINERALS

ABSTRACT

Mass spectrometric isotope dilution technique employing two tracers (^{233}U and ^{235}U), where two independent values of uranium are obtained in single dilution, is developed

for the determination of the uranium in mineral samples with a range of values of 2 to 4000ppm of U.

An evaluation of the parameters like reproducibility of the chemical procedure adopted, distribution of uranium in minerals and the effect of isotopic fractionation in the uranium values obtained is made.

The precision and accuracy of the technique are discussed by a comparative study of the uranium values obtained in the present study with those by X-ray fluorescence and neutron activation analysis for the same samples.

INTRODUÇÃO

O aumento de interesse nas análises de elementos traços acelerou o desenvolvimento de técnicas analíticas cada vez mais sensíveis. Na área de geoquímica isotópica os estudos no campo da geocronologia, produção de calor radiogênico, prospecção de depósitos de minérios radioativos e outros beneficiaram-se deste advento, uma vez que requerem determinações precisas e exatas de elementos traços em amostras como: rochas, solos e minérios.

As técnicas comumente aplicadas em análises de traços são: diluição isotópica por espectrometria de massa (DIEM), diluição isotópica por espectrometria alfa (DIEA), análise por ativação (AANI) e fluorescência de raios-X (FR-X).

Hart et al. (1980) realizando um estudo comparativo dos valores de urânio obtidos pelas técnicas de DIEM, AANI e FR-X concluíram que os resultados obtidos por AANI são concordantes com os obtidos por DIEM, enquanto que na FR-X isto ocorre apenas para valores de urânio acima de 10ppm. Destacam também, que apesar da DIEM ter um alto custo e ser demorada é a única que combina vantagens como alta sensibilidade e liberdade do efeito matriz.

Stuckless et al. (1977) avaliando várias técnicas entre elas a DIEM e DIEA, para aplicação nos estudos da área de

exploração geoquímica, concluíram que estas duas técnicas são indicadas para estudos específicos onde a precisão e a exatidão são de suma importância, mas inadequadas para análises rotineiras devido ao seu alto custo.

Em Shihomatsu e Iyer (1988 b) apresentamos a determinação da concentração de urânio em minerais (2-4000 ppm de U) pela técnica de DIEA empregando o traçador enriquecido em ^{233}U , bem como uma discussão da exatidão dos resultados baseados na comparação dos valores obtidos por diferentes técnicas. Este estudo mostrou que a técnica de DIEA é precisa e exata podendo ser usada como alternativa para análise de rotina como a FR-X e AANI.

Nos estudos geoquímicos, que incluem a comparação de técnicas analíticas, os problemas na preparação de amostras e suas sub-divisões são tão importantes quanto aqueles envolvidos na medida real. Stuckless et al. (1977) estudando as amostras de rochas graníticas com a técnica de traços de fissão mostraram que o urânio está geralmente concentrado em minerais acessórios como zircão, apatita, monazita, biotita e magnetita, o que fez supor que a concentração de urânio nas rochas graníticas é dependente da distribuição desses minerais acessórios. Ingamels et al. (1972) analisando os erros de amostragem na determinação de urânio causada pela distribuição dos minerais nas amostras observou que estes erros podem ser da ordem de 100% ou mais. Assim, a ocorrência de distribuição heterogênea de urânio nas amostras geológicas dificulta distinguir se as variações dos valores de urânio observados durante as repetições de análises são devido a irreprodutibilidade do procedimento químico adotado ou da distribuição heterogênea do urânio.

Nos estudos comparativos acima citados, a técnica de DIEM é empregada como uma técnica padrão. Importante destacar que o traçador normalmente empregado para amostras geológicas é o enriquecido em ^{235}U e, para amostras de combustíveis irradiados é o ^{233}U devido a sua ausência no reator

(De Bièvre and Hure, 1979). Em Shihomatsu e Iyer (1988 a) obtivemos resultados precisos e exatos ao usar o traçador enriquecido em ^{233}U na determinação da concentração de urânio em amostras geológicas pela técnica de DIEM. Desta forma propomos estabelecer, neste trabalho, a técnica de DIEM com adição de dois traçadores isotópicos independentes enriquecidos um em ^{235}U e outro em ^{233}U , que fornece dois valores independentes de urânio em uma mesma análise. Esses dois valores independentes de urânio permitirã avaliar o procedimento químico adotado, a distribuição de urânio nos minerais e o efeito de fracionamento isotópico na determinação da concentração de urânio pela técnica de DIEM. Apresenta-se uma discussão da exatidão da técnica estabelecida baseada na determinação de urânio nas mesmas amostras aplicando outras técnicas como a FR-X e AANI.

CONSIDERAÇÕES BÁSICAS

A técnica de DIEM com adição de dois traçadores consiste em adicionar à amostra uma quantidade conhecida de cada solução de traçador ou da solução mistura de traçadores, os quais devem apresentar uma composição isotópica relativa diferente da amostra. A concentração do elemento na amostra é calculada a partir do conhecimento da razão isotópica antes e após a adição dos traçadores. Neste trabalho, a adição dos traçadores à amostra foi realizada tomando-se uma alíquota de cada solução de traçador. As etapas básicas envolvidas no procedimento da técnica de DIEM com adição de dois traçadores são as mesmas da adição de um traçador (Shihomatsu e Iyer, 1988 a).

As equações empregadas na determinação da concentração de urânio pela técnica de DIEM com adição de dois traçadores (^{233}U e ^{235}U) com as respectivas correções devido a interferência do ^{238}U são:

$$C_{A^{233}} = \frac{C_{T1} \frac{M_A}{M_{T1}} ({}^{233})_{T1} m_{T1} \left[1 - (R_{3/8})_M (R_{8/3})_{T1} \right] - C_{T2} \frac{M_A}{M_{T2}} ({}^{238})_{T2} m_{T2} (R_{3/8})_M}{({}^{238})_A m_A (R_{3/8})_M} \quad (1)$$

$$C_{A^{235}} = \frac{C_{T2} \frac{M_A}{M_{T2}} ({}^{235})_{T2} m_{T2} \left[1 - (R_{5/8})_M (R_{8/5})_{T2} \right] + C_{T1} \frac{M_A}{M_{T1}} m_{T1} \left[({}^{235})_{T1} - (R_{5/8})_M ({}^{238})_{T1} \right]}{({}^{238})_A m_A [(R_{5/8})_M - (R_{5/8})_A]} \quad (2)$$

onde:

$C_{A^{233}}, C_{A^{235}}$ = concentrações do urânio total na amostra calculadas levando em consideração os traçadores ${}^{233}\text{U}$ e ${}^{235}\text{U}$, respectivamente;

C_{T1}, C_{T2} = concentrações do urânio total nas soluções dos traçadores isotópicos ${}^{233}\text{U}$ e ${}^{235}\text{U}$, respectivamente;

M_A, M_{T1}, M_{T2} = pesos atômicos do urânio na amostra e nos traçadores isotópicos ${}^{233}\text{U}$ e ${}^{235}\text{U}$, respectivamente;

m_A, m_{T1}, m_{T2} = massas das alíquotas da amostra, soluções dos traçadores isotópicos ${}^{233}\text{U}$ e ${}^{235}\text{U}$, respectivamente;

$({}^{233})_{T1}$ = porcentagem atômica do ${}^{233}\text{U}$ no traçador isotópico ${}^{233}\text{U}$;

$({}^{238})_A$ = porcentagem atômica do ${}^{238}\text{U}$ na amostra;

$({}^{235})_{T1}, ({}^{235})_{T2}$ = porcentagens atômicas do ${}^{235}\text{U}$ nos traçadores isotópicos ${}^{233}\text{U}$ e ${}^{235}\text{U}$, respectivamente;

- $(^{238})_{T1}$, $(^{238})_{T2}$ = porcentagens atômicas do ^{238}U nos traçadores isotópicos ^{233}U e ^{235}U , respectivamente;
- $(R_{8/3})_{T1}$ = razão isotópica $^{238}\text{U}/^{233}\text{U}$ no traçador isotópico ^{233}U ;
- $(R_{8/5})_{T2}$ = razão isotópica $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ no traçador isotópico ^{235}U ;
- $(R_{5/8})_A$, $(R_{5/8})_M$ = razão isotópica $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ na amostra e na mistura, respectivamente; e
- $(R_{3/8})_M$ = razão isotópica $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ na mistura

As medidas de abundância isotópica por espectrometria de massa termoiônica são afetadas por um fenômeno inerente à técnica denominada discriminação de massa ou fracionamento isotópico. Este fenômeno ocorre por causa da evaporação preferencial dos isótopos mais leves em relação aos isótopos mais pesados. Contudo Webster (1959) e Michiels and De Bièvre (1983) observaram que as abundâncias isotópicas empregadas na equação da diluição isotópica não necessitam de correção devido ao fracionamento isotópico, quando a determinação da concentração de urânio, na amostra e a calibração do traçador são realizadas pela técnica de DIEM.

PARTE EXPERIMENTAL

Os procedimentos químico-analíticos adotados foram aplicados nas determinações das concentrações de urânio nos minerais de feldspato, fosforita, zirconita, monazita e caldasita. Estes procedimentos compreendem a preparação e calibração das soluções dos traçadores, preparação das amostras, análise isotópica e aquisição e processamento de dados.

1. Preparação e Calibração das Soluções dos Traçadores

As soluções dos traçadores foram preparadas a partir dos padrões isotópicos enriquecido em ^{233}U e em ^{235}U sendo o primeiro fornecido pelo CEA Fontanay, França e o segundo pela National Bureau of Standards. Estas soluções foram calibradas pela técnica de DIEM empregando o padrão isotópico de urânio (NBSU-950^a) com abundância isotópica de urânio natural. Na Tabela 1 encontram-se as abundâncias isotópicas de urânio nos padrões empregados. As concentrações encontradas para as soluções dos traçadores ^{233}U e ^{235}U foram de $(9,92 \pm 0,03) \times 10^{-5} \text{gU/g sol.}$ e $(9,76 \pm 0,03) \times 10^{-6} \text{gU/g sol.}$, respectivamente.

2. Procedimento Químico

De acordo com as concentrações do urânio nas amostras, alíquotas conhecidas de cada solução de traçador foram pesadas e adicionadas às amostras previamente pesadas (ver Tabela 2). Estas misturas, amostra e traçadores, foram submetidas à dissolução com uma mistura de ácido nítrico e ácido fluorídrico usando um dispositivo composto por becker e tampa de PTFE e carcaça de aço inoxidável. Este procedimento garante a dissolução de minerais resistentes como zircão, apatita, biotita, etc, onde o urânio geralmente está concentrado.

A separação química de urânio foi realizada pelo método de troca iônica empregando resina aniônica forte em meio clorídrico, Dowex 1 x 8 (200-400 mesh) e em duas etapas. Na primeira, separa-se principalmente o tório do urânio e na segunda separa-se principalmente o ferro e metais alcalinos do urânio após a redução do Fe (III) com ácido iodídrico.

Detalhes dos procedimentos de dissolução e separação química encontram-se em Shihomatsu e Iyer (1988 a).

TABELA 1. PORCENTAGEM DE ABUNDÂNCIA ATÔMICA DE URÂNIO NOS PADRÕES DA NBS E CEA.

PADRÕES DE URÂNIO	PESO ATÔMICO	% DE ABUNDÂNCIA ATÔMICA				
		^{233}U	^{234}U	^{235}U	^{236}U	^{238}U
^{233}U	233,0506	99,44	0,52	0,016	--	0,018
NBSU-970	235,0439	--	1,6653	97,663	0,1491	0,5229
NBSU-950 ^a	238,0289	--	0,0055	0,7203	--	99,2742
NBSU-500	236,534	--	0,5181	49,696	0,0755	49,711

3. Procedimento de Análise por Espectrometria de Massa Termoiônica

As análises isotópicas foram realizadas no espectrômetro de massa termoiônico modelo TH-5 da Varian Mat com sistema de analisador do tipo magnético, de focalização simples, tubo espectrométrico de 21,4cm de raio de curvatura e deflexão iônica de 90° . A aquisição e o processamento de dados foram realizados através do microcomputador acoplado ao espectrômetro de massa e do programa aplicativo (Shihomatsu e Iyer, 1988 a).

As amostras foram depositadas na forma de nitrato usando uma unidade automática de deposição desenvolvida pelo Departamento de Eletrônica do IPEN e baseado no trabalho de Gramlich and Shideler (1982). Empregou-se o arranjo duplo de filamento de rênio depositando cerca de 5 a 10 microgramas de urânio em um dos filamentos, ficando o outro para ionizar os átomos emitidos pelo filamento de amostra.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta os dados analíticos e os valores independentes, $C_{A^{233}}$ e $C_{A^{235}}$ de uma mesma mistura, corrigidos com o valor do branco e calculados a partir das equações 1 e 2, respectivamente. Os resultados mostram uma precisão interna, nas determinações das concentrações de urânio na faixa de 2 a 4000ppm, da ordem de 0,5% para ambos os traçadores. Isto nos leva a crer que a precisão independe do nível de concentração de urânio e depende principalmente da precisão na qual as razões isotópicas são medidas.

A variação de 1% observada entre os valores de urânio, $C_{A^{233}}$ e $C_{A^{235}}$, obtidos de uma mesma mistura confirmam tanto a confiabilidade do procedimento químico adotado co-

TABELA 2 - DADOS ANALÍTICOS DA DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO URÂNIO EM MINERAIS PELA TÉCNICA DE DIEM COM ADIÇÃO DE DOIS TRAÇADORES (^{233}U e ^{235}U)

AMOSTRA	MASSA (g)			RAZÃO ISOTÓPICA	RAZÃO ISOTÓPICA	CONCENTRAÇÃO	CONCENTRAÇÃO
	TRAÇADOR ^{233}U	TRAÇADOR ^{235}U	AMOSTRA	$^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ NA MISTURA	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ NA MISTURA	DE URÂNIO	DE URÂNIO
	m_{T1}	m_{T2}	m_A	$(R_{s/s})_M \pm S_{in} \times 10^{-2}$	$(R_{s/s})_M \pm S_{in} \times 10^{-2}$	$C_A^{233} \pm S_{in}$ (ppm)	$C_A^{235} \pm S_{in}$ (ppm)
Feldspato	0,21723	0,32054	1,02025	6,60 ± 3	0,964 ± 0,2	3,23 ± 0,02	3,17 ± 0,01
	0,22246	0,31781	1,01116	8,52 ± 3	1,22 ± 0,7	2,46 ± 0,01	2,498 ± 0,02
	0,22156	0,32603	1,00487	9,45 ± 4	1,3328 ± 0,08	2,32 ± 0,01	2,36 ± 0,008
Posforita	0,24145	0,31702	0,20160	1,1835 ± 0,02	0,154 ± 0,1	102,4 ± 0,3	103,7 ± 0,4
	0,23893	0,32042	0,19674	1,1911 ± 0,1	0,16 ± 0,02	103,2 ± 0,3	103,5 ± 0,5
	0,23938	0,32466	0,19762	1,1950 ± 0,4	0,162 ± 0,05	102,6 ± 0,3	103,1 ± 0,8
Zircorita	0,25443	0,33823	0,09724	1,0816 ± 0,07	0,1448 ± 0,05	244,8 ± 0,7	246 ± 1
	0,25716	0,33313	0,08155	1,379 ± 0,4	0,1799 ± 0,2	231 ± 1	230 ± 1
	0,25073	0,32539	0,08296	1,203 ± 0,1	0,1587 ± 0,08	254,2 ± 0,8	251 ± 1
Monazita	0,24832	0,32567	0,12151	0,1074 ± 0,008	0,026 ± 0,01	1929 ± 6	1952 ± 10
	0,24233	0,33426	0,11270	0,11568 ± 0,006	0,025 ± 0,001	1985 ± 6	1891 ± 7
	0,23527	0,32613	0,11931	0,1074 ± 0,05	0,0215 ± 0,06	1862 ± 10	1865 ± 10
Caldasita	0,25695	0,35311	0,10353	0,0654 ± 0,04	0,0159 ± 0,01	3848 ± 30	3836 ± 25
	0,24609	0,35502	0,11643	0,05555 ± 0,005	0,0149 ± 0,01	3857 ± 10	3878 ± 20
	0,24271	0,30015	0,10116	0,063 ± 0,02	0,01475 ± 0,007	3860 ± 20	3850 ± 20

S_{in} = precisão interna

OBS:- Outros dados empregados na determinação do urânio:

- . Razão isotópica $^{238}\text{U}/^{233}\text{U}$ no traçador ^{233}U e a precisão extrema $\{(R_{s/s})_{T1} \pm S_{ex}\} = 1,15 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-5}$
- . Razão isotópica $^{238}\text{U}/^{238}\text{U}$ na amostra $\{(R_{s/s})_A\} = 0$
- . Razão isotópica $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ no traçador ^{235}U e a precisão externa $\{(R_{s/s})_{T2} \pm S_{ex}\} = 5,39 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-5}$
- . Razão isotópica $^{238}\text{U}/^{238}\text{U}$ na amostra e a precisão externa $\{(R_{s/s})_A \pm S_{ex}\} = 7,26 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-5}$

mo os estudos de Webster (1959) e Michiel and De Bièvre (1983) onde concluíram que o efeito do fracionamento isotópico torna-se desprezível quando a concentração de urânio na amostra e no traçador são determinadas pela técnica de DIEM. Este último fato provavelmente é devido ao fator de correção do fracionamento isotópico ser cancelado na relação das razões isotópicas encontradas na equação do cálculo da concentração do elemento. Deve-se observar que nos cálculos de $C_{A^{233}}$ e $C_{A^{235}}$ foram empregadas as razões isotópicas $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ e $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ de uma mesma mistura, com diferença de massa de 5 ($\Delta M = 238 - 233$) e 3 ($\Delta M = 238 - 235$), respectivamente.

A Tabela 2 mostra que a precisão total para as análises em triplicatas das amostras fosforita e caldasita é da ordem de 0,5%, enquanto que para feldspato, zirconita e monazita é de 17%, 5% e 2% respectivamente. Esta grande variação nas três últimas amostras é devido a distribuição heterogênea de urânio na amostra, uma vez que os valores concordes de $C_{A^{233}}$ e $C_{A^{235}}$ obtidos eliminaram a possibilidade de erros analíticos. A distribuição heterogênea de urânio nas amostras geológicas tem sido relatada por vários pesquisadores (Ingamels et al., 1972; Stuckless et al., 1977; Shihomatsu et al., 1987) onde o estudo dos erros de amostragem causada pela distribuição do mineral em rochas nas determinações de urânio mostra que esses erros podem ser da ordem de 100% ou mais. Todos esses estudos e do presente trabalho confirmam a ocorrência de distribuição heterogênea de urânio tanto nas amostras de rochas graníticas como nos minerais.

Na Tabela 3 encontram-se os valores de urânio obtidos pela técnica de fluorescência de raios-X e análise por ativação neutrônica instrumental. Observa-se que os valores de urânio para as amostras de fosforita e caldasita são concordes, enquanto que para as outras amostras há uma variação maior tendo a distribuição de urânio como o fator de

TABELA 3. COMPARAÇÃO DOS VALORES DE URÂNIO EM PPM DETERMINADOS PELA TÉCNICA DE DIEM USANDO DOIS TRAÇADORES (^{233}U e ^{235}U) COM OS DE OUTRAS TÉCNICAS

AMOSTRA	NESTE TRABALHO		OUTRAS TÉCNICAS	
	DIEM (^{233}U e ^{235}U)		FR - X ^a	A.A.I. ^b
	CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO TRAÇADOR ^{233}U C_A^{233}	CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO TRAÇADOR ^{235}U C_A^{235}		
Feldspato	2,67 ± 0,49	2,68 ± 0,43	<5	2,21
Fosforita	102,7 ± 0,4	103,4 ± 0,3	107	101
Zirconita	243 ± 12	242 ± 11	210	257
Monazita	1892 ± 34	1903 ± 44	1740	1780
Caldasita	3855 ± 6	3855 ± 21	4000	3850

a - Fluorescência de Raios-X (Salvador, V.L.R. Comunicação pessoal, 1987)

b - Análise por Ativação com Neutrons Epitérmicos (Vasconcellos, M.B.A. Comunicação pessoal, 1987)

maior contribuição para o erro. Os valores de $C_{A^{233}}$ e $C_{A^{235}}$ apresentados na Tabela 3 mostram claramente em quais minerais (feldspato, zirconita e monazita) a distribuição heterogênea de urânio contribuiu nos erros de amostragem. Assim a técnica de DIEM com adição de dois traçadores torna-se um instrumento importante para distinguir os erros analíticos de amostragem. Esta heterogeneidade tem grande implicação nas metodologias de U/Pb e Pb/Pb, na área de geocronologia, onde as idades são determinadas a partir das concentrações e razões isotópicas do urânio e chumbo.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho faz parte da dissertação de mestrado apresentada pela autora principal no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - CNEN/SP. Agradecemos ao Dr. Paulo Barreto pelo fornecimento das amostras. Dr. M.B.A. Vasconcellos e V.L.R.Salvador pelos resultados de análise por ativação neutrônica e fluorescência de raios-X. IPEN/CNEN/SP e as autoridades pelo apoio material e financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. DE BIÈVRE, P. & HURÉ, J. Reference materials in the nuclear fuel cycle. In: PRODUCTION and use of reference materials: international symposium, held in Berlin, Nov. 1979. (Separata)
02. GRAMLICH, J.W. & SHIDELER, R.W. A programmable sample dryer for thermal ionization mass spectrometry. Washington, D.C. U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, Jan. 1982 (NBS technical note, 1154).
03. HART, R.J.; REID, D.L.; STUCKLESS, J.S.; WELKE, H.J. Comparison of three techniques for the determination of uranium and thorium in rocks. Chemical Geology, 29: 345-50, 1980.
04. INGAMELS, C.D.; ENGELS, J.C.; SWITZER, P. Effect of laboratory sampling error in geochemistry and geochronology. In: GEOLOGICAL congress: abstracts of the 24th international ..., held in Montreal, Aug. 1972, Sec. 10: Geochemistry. Ottawa, 1972. p.405-15. (Separata)
05. MICHIELS, E. & DE BIÈVRE, P. Accurate assay of lithium by isotope dilution mass spectrometry. Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 48:369-72, 1983.
05. SHIHOMATSU, H.M. & IYER, S.S. Caracterização da emissão termoiônica do urânio e sua determinação com a aplicação da técnica de diluição isotópica por espectrometria de massa usando o traçador enriquecido em ^{233}U . São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1988 a (em fase de publicação).

07. SHIHOMATSU, H.M. & IYER, S.S. Análise de traços de urânio em amostras geológicas por diluição isotópica - espectrometria alfa e comparação com outras técnicas. 1988 b (em fase de publicação).
08. STUCKLESS, J.S.; MILLARD JR., H.T.; BUNKER, C.M.; NKOMO, I. T.; ROSHOLT, J.N.; BUSH, C.A.; HUFFMAN JR., C.; KEIL, R.L. A comparison of some analytical techniques for determining uranium, thorium and potassium in granitic rocks. J. Res. U.S. Geol. Surv., 5(1):83-91, 1977.
09. WEBSTER, R.K. Isotope dilution analysis. In: WALDRON, J. D., ed. Advances in mass spectrometry: proceedings of a joint conference, held in London, 24-26 Sept., 1958. New York, McMillan, 1959.